

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-167210

(43)Date of publication of application : 30.06.1989

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

(21)Application number : 62-328653

(71)Applicant : TOYO TANSO KK

(22)Date of filing : 24.12.1987

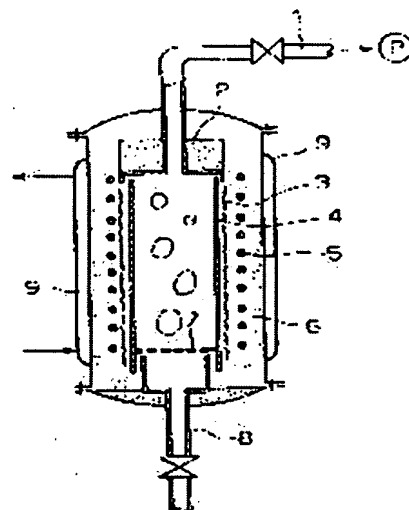
(72)Inventor : HIRAOKA TOSHIJI
MIKI SOUKAN

(54) PROCESSED ARTICLE OF CARBONACEOUS FELT AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the title processed article having excellent heat-insulation effect, high mechanical strength and free from fluffs, by forming a thermally decomposed carbon film on a surface of a gas-permeable carbonaceous felt and/or impregnating the carbon film in the felt.

CONSTITUTION: Air in a vessel is substituted with N₂ gas by supplying N₂ gas through a gas-feeding pipe 8. The pressure in the vessel is reduced or the vessel is evacuated through a gas-exhaustion pipe 1 to keep the atmosphere in the vessel in a non-oxidizing state. An electric potential is slowly imposed to an induction coil 5 to heat a susceptor 6 and a carbonaceous felt 4 is heated by the radiant heat of the susceptor 6 while controlling the temperature of the felt to a prescribed level. When the felt is graphitized to an extent, a halogen gas is supplied through the feeding pipe 8. The temperature is slowly raised or lowered after the completion of the surification process and the system is controlled to a prescribed temperature. A thermally decomposed carbon film is formed on the surface of a substrate by thermally decomposing a hydrocarbon gas such as C₃H₈ or a hydrocarbon compound or the thermally decomposed carbon is impregnated in the felt.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-167210

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月30日

C 01 B 31/04

1 0 2

8218-4G

審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 炭素質フェルト加工品並びにその製造方法

⑯ 特 願 昭62-328653

⑰ 出 願 昭62(1987)12月24日

⑱ 発 明 者 平 岡 利 治 香川県観音寺市出作町371

⑲ 発 明 者 三 木 相 煥 香川県観音寺市柞田町丙1451-1 雇用促進住宅2-406

⑳ 出 願 人 東洋炭素株式会社 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

㉑ 代 理 人 弁理士 尾 関 弘

明 細 書

1. 発明の名称

炭素質フェルト加工品並びにその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 通気性をもつ炭素質フェルト表面に熱分解炭素被膜を形成せしめるか、又は(及び)内部に浸透せしめて成る炭素質フェルト加工品。
- (2) 無機質不純物が10ppm以下であることを特徴とする第1項記載の高純度炭素質フェルト加工品。
- (3) 熱分解炭素被膜の膜厚が約5～500μmである特許請求の範囲第1または2項に記載の炭素質フェルト加工品。
- (4) 熱分解炭素を内部に浸透せしめた部分の嵩密度が0.08～0.5g/ccである特許請求の範囲第1乃至3項のいずれかに記載の炭素質フェルト加工品。
- (5) 炭素質フェルトを同一装置内で黒鉛化及び熱分解炭素生成処理を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1乃至4項のいずれかに記載の炭素質フェルト加工品の製造方法。

(6) 黒鉛化に先だって、あるいは(及び)黒鉛化の後で熱分解炭素生成処理前に高純度化処理を同一装置内で行うことを特徴とする特許請求の範囲第5項に記載の製造方法。

(7) 上記各処理を減圧または高真空下で高周波加熱手段を用いて行うことを特徴とする特許請求の範囲第5または7項に記載の製造方法。

(8) 黒鉛化と高純度化とを一部重複して平行的に行うことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の高純度炭素質フェルト加工品の製造方法。

(9) 特許請求の範囲第5～8項のいずれかに記載の高純度フェルト加工品の製造方法に於いて、黒鉛化及び高純度化の少なくとも1つを100Torr以下の圧力下で行うことを特徴とする製造方法。

(10) 減圧または高真空条件下に於ける高純度化工程に於いて、ハロゲン化反応及びハロゲン化生成物の離脱反応を同時に行わしめることを特徴とする特許請求の範囲第6～9項のいずれかに記載の製造方法。

(11) 特許請求の範囲第1項記載の加工品から成る

断熱材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は金属の焼入れ、焼鈍、ろう付け等の金属熱処理、粉末金属の焼結、金属の蒸着、セラミックス原料の精製や焼結等、減圧下又は不活性ガス雰囲気下に於いて高温処理を行う際に主に断熱材として使用される炭素質フェルト加工品、半導体製造用単結晶引上げ装置、化学又は物理蒸着装置、プラズマ処理装置等に於いて主に断熱材として用いられる炭素質フェルト加工品、並びにその製造方法に関する。

(従来の技術及びその問題点)

従来、真空炉のような高温で使用する炉の断熱材としては古くは耐火レンガが、最近ではセラミックス系、鉱サイ系、ロックウール系の発泡体や繊維束フェルト等が用いられている。

このような無機繊維材料は軽量で可撓性があり、形状、品質共に殆ど均一なものとして提供されるため、炉内に装着する容易さと確実な断熱性が

得られ、また嵩高で熱容量が小さく昇温や冷却の時間も短縮されること等優れた特性があるが、反面これ等を金属の焼入れ、焼鈍、ろう付け等の金属処理、粉末金属の焼結、金属の蒸着、セラミックス原料の精製や焼結等、減圧下又は不活性ガス雰囲気下に於ける高温処理を行う際に使用する断熱材、半導体製造用単結晶引上げ装置、化学又は物理蒸着装置、プラズマ処理装置等の用途分野へ適用する場合のいくつかの欠点が指摘されている。

欠点として先ず耐熱性の欠点が挙げられる。即ち、これ等無機繊維系フェルトを用いた場合の耐熱性は通常1000℃程度であり、特に優れたものでも1500℃が限界であった。

このような無機繊維系の欠点を補うために炭素系のフェルト、或いは膨張黒鉛粉を圧縮、成形、適当な外被物にて被覆した形式の断熱材が提案された。このような炭素系材料を用いた場合には、耐熱性は約3000℃と極めて高く、且つ嵩高な形で成型出来るので、高い断熱性も付与出来る。例えば実開昭51-157677号に開示されてい

- 3 -

る膨張黒鉛を用いたもの、例えば実開昭50-39571号公報に示される炭素質フェルトと炭素繊維からなる組み合わせ断熱材、特公昭50-35930号公報に示される炭素フェルトをフェノール樹脂で固定したもの、或いは実公昭58-29129号公報に示されている様に炭素質フェルトと気密性を持つ黒鉛シートとを、炭素質結合体を用いて接合して積層構造となしたものが提案されている。

これ等炭素質フェルトを断熱主体として用いた材料は耐熱性、断熱性共に優れたものであるが、上記した各用途の如く特に高度に且つ厳密に管理された厳しい反応及び操作条件下で使用するにはいまなお次に示す様ないくつかの欠点が指摘されている。

第1の欠点はこれ等断熱材は不純物レベルが高く、高温下での反応雰囲気下にて使用中に、断熱材から発生する不純物が、製品を汚染し、品質の劣化、歩留りの低下等を招く要因となることである。

- 5 -

- 4 -

第2の欠点はこのような多孔質断熱材が減圧又は高真空下で使用される場合、装置内圧を昇降させる度に断熱材内部のガスの逃散や流入が排気速度に追従出来ず、断熱材が膨張したり収縮したりして、これが繰り返され、遂には断熱材の破損を惹起し内部の炭素質フェルトを構成する繊維等の破損片たとえば毛羽等が装置内に流出し、炭素の微粉で製品が汚染される等の二次的欠点が生ずる。また最近断熱材表面にフェノール樹脂等の樹脂コーティングを施して、これを炭化処理した炭素質多孔性断熱材も開発されているが、この場合でもやはり長期間の使用による劣化により表面のコーティングが欠落、飛散し、十分な効果を発揮していない。

第3の欠点は炭素質フェルトを装置内に装着するためには多くの支持体を必要とし、しかも装着すべき装置内で現物合わせてボルト孔の穿孔等を行う必要があり、この加工作業のため炭素質フェルトの破損飛散した小片たとえば毛羽等が装置内の各所に沈積し、被処理物を炭素で汚染せしめる

- 6 -

原因ともなっている。

またこれ等炭素質断熱材の製造方法についても従来の方法ではいくつかの難点が指摘されている。従来の製造方法としては通常以下のように行われていた。

即ち、先ず炭素質（場合により一部樹脂分を含む場合あり）製品またはその半製品を焼成炉内に於いて800～1000℃に加熱しバインダー等に含まれる易揮発成分を分散、蒸散させて焼成し炭化を進める工程（工程A）。

次に焼成体を取り出し、黒鉛化炉、例えばアチェンソン炉、カストナー式炉、又は誘導加熱炉等にて約3000℃に加熱して黒鉛化する工程（工程B）。

更に、このようにして得られた黒鉛化材料を、別の反応器中でハロゲンを含むガス雰囲気中で加熱し、含まれている不純成分を蒸気圧の高い物質に変化せしめて母材から揮散させ、高純度化を行う工程（工程C）。

このような従来の方式、即ち炭化、黒鉛化、高

純度化方法の欠点としてはまず第1に焼成から黒鉛化、更に高純度化の各工程毎に炉から炉へと製品を移動させなければならず、このため運搬の手間と、材料の破損が伴うこと、第2にその都度、夫々の炉について昇降温をしなければならず、熱エネルギー的に、また昇降温の時間待ち等、装置の稼働効率の点で大きな難点を生ずることである。

また、最近では若干進んだ方法として焼成（工程A）は別の炉で行ったあと、黒鉛化（工程B）と高純度化（工程C）とをアチェンソン炉を用い常圧で一連して行う方法が開発された。しかしこの方法では次のような欠点がある。即ち先ず第1に敷地面積が大きいこと、第2に電力効率が低いこと、第3に炉の構造上の制約からハロゲンガスと炭素材との接触が悪いうえ、常圧下で高純度化を行う関係から、ハロゲン化された不純物の脱着が悪く、操作時間が長くなり、ハロゲン消費量も多いことであった。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明が解決しようとする問題点は、従来のこ

- 7 -

の種炭素質フェルト加工品またはこれから成る断熱材並びにその製造方法の上記欠点を解消することであり、更に詳しくは断熱効果に優れ且つ機械的強度が大きくしかも成形性並びに取扱性にも優れた毛羽の発生しない、高品質で低コストの炭素質フェルト加工品並びにその製造方法を提供しようとするのである。

〔問題を解決するための手段〕

この問題点は（i）炭素質フェルトの表面に熱分解炭素被膜を形成せしめるか、または（及び）該フェルトの内部に該熱分解炭素を含浸せしめること、及び（ii）炭素質フェルトを一つの装置で黒鉛化、必要に応じ高純度化、及び熱分解炭素生成処理を行う製造方法を採用することによって解決される。

即ち、本発明者は従来の炭素質フェルトを使用した加工品またはこれから成る断熱材の上記難点を解決するために、また従来の方法では達成出来なかったより高純度の加工品を、より経済的に製造する方法を開発するために、従来から鋭意研究

を重ねた結果、炭素水素類特にC、～C₂、最も入手し易くはC、H₂等の炭化水素ガスもしくは炭化水素化合物等を熱分解させて炭素質フェルト表面に熱分解炭素被膜を形成せしめるか、又は（及び）内部に浸透せしめる時は、毛羽発生もなく、高純度で断熱効果に優れ、成形性の良い堅牢な炭素質フェルト加工品またはこれから成る断熱材を得ることを見出すと共に、併せて一つの装置で黒鉛化、必要に応じ高純度化、及び熱分解炭素被覆処理を順次、又は一部操作を並行して同時に行わしめることにより、物品移動の経費、半製炭素材の破損、装置の冷却、加熱サイクルに伴うエネルギー損失の低減、装置稼働率の向上、高純度化に伴うハロゲン消費量の節減、間接的には排気、排水処理費の節減等を計りながら、品質的には従来の方法ではなし得なかった超高純度化の炭素製品を得る画期的な製造方法を開発し得ることを見出し、ここに本発明を完成するに至ったものである。

（発明の構成並びに作用）

- 8 -

- 9 -

- 10 -

先ず本発明に係る炭素質フェルト加工品またはこれから成る断熱材（以下単に断熱材という）の構成について説明する。

本発明に係る断熱材は、通気性を有する炭素質フェルト表面に安定な熱分解炭素被膜を形成せしめるか、又は（及び）内部に浸透せしめたものである。

このように本発明断熱材に於いては表面に熱分解炭素被膜を形成せしめるか又は（及び）内部に浸透せしめることにより、炭素質フェルトと熱分解炭素との強い接着性及び、熱分解炭素の持つ優れた耐熱衝撃性により内部の炭素質フェルトの破損片の逃散、逸出による炉内雰囲気汚染並びに毛羽の発生、この飛散による被処理物との汚染を防止することができ、惹いては被処理物中に炭素が不純物として入ることが有効に防止できる。

この炭素質フェルトとしては従来から使用されて来たものがいずれも使用出来、より具体的には例えば有機質繊維を出発原料とするもの、石炭や石油系タール、ピッチ等を原料とするもの、ポリ

ビニールアルコール、ポリアクリロニトリル等の合成繊維を原料とするもの、リグニン、再生セルローズ系物質等天然物系繊維を原料としたもの等が代表例として挙げられる。またこれ等原料から得られた糸状物を、フェルト状となした後、不融、焼成して得られる炭素繊維マットも有効に使用出来る。また本発明に於いては炭素質フェルトとしてこれを黒鉛化したものも使用できる。

この炭素質フェルト表面に緻密でしかも高純度な熱分解炭素を好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の膜厚で形成させるか、又は（及び）含浸部分の高密度を $0.08 \sim 0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ となるように内部に浸透させる。そしてこの際の熱分解炭素は特に高純度で且つガス不浸透性のものであることが必要である。ここで高純度とは全灰分量が 10ppm 以下であることを意味し、ガス不浸透性とは、ガス透過測定機を使用して N_2 ガス 1atm に於いてガス透過率が $1 \times 10^{-5} (\text{cm}^3/\text{sec})$ 以下好ましくは $10^{-7} (\text{cm}^3/\text{sec})$ 以下であることを意味する。この際純度が上記範囲をはずれると熱分解炭素被膜自体の不

- 1 1 -

純物により炉内を汚染する傾向があり、またガス透過率が上記値よりも高くなると炭素質フェルトからの不純物の汚染が発生する場合がある。膜厚は好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 特に好ましくは $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であり、 $5 \mu\text{m}$ に達しないときは毛羽の発生を防止する効果が不充分でまた成形性も不充分で取りあつかいにくく、逆に $500 \mu\text{m}$ よりも厚くなると加熱急冷の繰返しの使用に際して剝離、脆化などが発生する傾向があり、また炭素質フェルトが露出し被膜形成の効果が不充分となる場合がある。また内部に熱分解炭素を浸透させる場合その浸透部分の高密度は $0.08 \sim 0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ 好ましくは $0.15 \sim 0.3 \text{g}/\text{cm}^3$ 程度である。 $0.08 \text{g}/\text{cm}^3$ に達しないときは炭素質フェルトの成形性及び毛羽防止が不充分であり $0.5 \text{g}/\text{cm}^3$ よりも大きくなると熱伝導率が大きくなり断熱性が悪化することがある。

本発明に於いて熱分解炭素被膜を形成し、または含浸せしめる方法自体は例えば「炭素材料入門」（炭素材料学会・昭和47年11月発行）等の

- 1 2 -

文献に記されている通り、別の分野では良く知られたことであり、その一般的実施態様を記すと、炭素発生材料、例えば炭素数 $1 \sim 8$ とくに炭素数 $3 \sim 4$ の直鎖状又は及び環状の炭化水素ガスもしくは炭化水素化合物を熱分解させ、基材上に熱分解炭素を浸透、析出させ、表面に被膜を形成せしめたものである。これに対して濃度調節用として炭化水素 1 （容量）部に対して水素ガスを 1.5 部乃至 20 部（容量）とくに好ましくは 4 乃至 10 部混合し、全圧を 300Torr 、好ましくは 50Torr 以下の条件で操作することが望ましい。

このような操作を行った場合、炭化水素が基材表面付近で、脱水素、熱分解、重合などによって、巨大炭素化合物を形成し、これが基材上に沈積、析出し、さらに脱水素反応が進み、強固で不浸透性の熱分解炭素被膜層が形成され、あるいは浸透して含浸されるのである。但し、 O_2 、 H_2O の共存は悪影響があるので避けることが好ましい。析出の温度範囲は 800°C 以上、 2500°C 位までの広い範囲である。

- 1 3 -

- 1 4 -

尚本発明に於いて上記熱分解炭素被膜を形成又は（及び）浸透させる条件自体は何等重要ではなく、上記所定の要件を有する熱分解炭素被膜が形成されるか、又は（及び）内部に浸透されるかぎり何等その形成条件は限定されるものではなく、各種の形成方法がいずれも有効に適用出来るが、その一つの態様を例示すると下記の通りである。

熱分解炭素処理に於いて炭素質フェルト表面に被膜を形成させる場合は被覆温度は約1700℃～2500℃、内部に浸透させる場合は約1000℃～1300℃である事が好ましい。

この理由は下記に示す通りである。

本発明に於いて上記熱分解炭素被膜は等方的に形成させても良いがその黒鉛結晶基底面即ち炭素六角網面を基材表面に選択的に平行に配向（即ち異方的に）させることが好ましい。本来炭素質フェルトは、断熱効果に優れているが、更に熱分解炭素被膜を平行に配向させることにより更に断熱性が向上する。この特定の配向性を有せしめる為には、熱分解炭素被膜の形成時の温度を調整する

ことにより容易に達成出来、1000～1300℃又は1700～2500℃に温度を設定して熱分解炭素を生成せしめることにより効果的に上記所定の配向性を有する被膜が形成出来る。この点を明らかにするための本発明者の研究によると次のことが明らかになった。即ち、熱分解炭素被膜についてX線回折図を撮り、その（002）回折線の強度をもって選択的配向度の目安とすると第1表のようになる。

第1表の結果から生成温度1400～1600℃ではX線回折強度が弱く、異方性の小さい熱分解炭素被膜が形成されるのに対し1000～1300℃及び1700～2500℃では回折強度が強く異方性の大きい熱分解炭素被膜が選択的に配向していることが判明する。従って本発明では断熱効果を向上させる点に於いて上記温度範囲が好ましい。

- 15 -

第 1 表

| 熱分解炭素生成温度 | (002) 回折強度比 | 熱分解炭素密度(g/cm) |
|-----------|-------------|---------------|
| 1000 | 115 | 2.22 |
| 1300 | 51 | 1.98 |
| 1400 | 5 | 1.47 |
| 1500 | 2 | 1.41 |
| 1600 | 27 | 1.80 |
| 1700 | 48 | 2.00 |
| 2000 | 100 | 2.19 |
| 2200 | 112 | 2.22 |
| 2500 | 114 | 2.23 |

- 16 -

本発明に於いて使用される炭素質フェルトは高純度化されていることが好ましい。この際の高純度化とは、無機質不純物の含有量少ないことを意味し、通常全体の不純物の量が10ppm以下が好ましい。

この際の高純度化方法は、フェルトを減圧、高温下にて、ハロゲン含有ガスに接触せしめ、不純物として含まれる金属類を、より蒸気圧の高いハロゲン化物に変えて除去する手段（例えば特願昭61-224131）を例示出来るが、これに限定されるものではない。また、この際使用されるハロゲン含有ガスとしては塩素又はフッ素、並びにそれ等の化合物のガスなどハロゲン含有ガスを例示出来、具体的には2フッ化エタン、フッ素ガス等が挙げられる。

この炭素質フェルトの高純度化は出来るだけ内部まで高純度化することが好ましく、このため熱分解炭素処理を施す前に予め行うのが効果的である。即ちフェルト内部まで高純度化を進めるためには、ハロゲン化合物が内部まで進入し、且つハ

- 17 -

- 18 -

ロゲン化され気化した不純物がフェルト外部にまで排除されなければ効果は少ない。このためには工程の順序としては、通気性を有する炭素質フェルトを予め高純度化した後に熱分解炭素処理を施すことがよい。

また高純度化をより迅速に確実に進めるために、反応容器内の圧力を変動させて高くしたり低くしたりすることが好ましい場合がある。特にフェルトの通気性が大きい場合効果が大きい。

一般に高純度化は反応系内を減圧条件、例えば 100 Torr 以下に全圧を保ちつつ炭素質フェルトを 1500～2000℃ に保ち、前記のハロゲン化合物を流通せしめる。必要に応じて反応系内の圧力を上下させる。

今、第2表に、2000℃ にて5分間保って高純度化した炭素質フェルトの不純物量測定値を、また参考値としてかかる高純度化しない原料フェルトの不純物量を示す。

但し、この第2表では、プロパンを原料ガスとする熱分解炭素と石炭系タールを原料とするフェ

ルトを組み合わせた例であり、その高純度化条件、使用したフェルト等の詳細は下記の通りである。

高純度化条件：温 度：1800℃

真 空 度：20 Torr

ガ ス：2フッ化エタン

使用したフェルトの物性：ピッチ系フェルト

かさ密度 0.07g/cm³

尚この第2表では上記のものを使用しているが、他の炭化水素ガス及び、他の産地の黒鉛、石油系原料等のフェルトを用いた場合、不純物の種類が異なることがあるが、何れの場合も本発明方法によって不純物量を 10 ppm 以下に容易に下げることが出来るものである。

尚高純度化処理のための高温焼成により内部の炭素質フェルト層が黒鉛化され強化される副次的な好結果ももたらされる。

- 19 -

第 2 表

| 原 料 | | ハロゲン処理 | |
|---------|-------------|---------|-------------|
| 不純物 | 不純物の量 (ppm) | 不純物 | 不純物の量 (ppm) |
| Fe | 528 | Fe | <1.0 |
| Al | 180 | Al | <0.3 |
| Ca | 14 | Ca | — |
| Mg | 76 | Mg | <0.1 |
| Si | 840 | Si | <0.1 |
| Na | 44 | Na | — |
| S | 704 | S | — |
| Cl | 40 | Cl | — |
| Pb | <4 | Pb | — |
| | | P | |
| | | K | |
| Ash (%) | 0.30 | Ash (%) | 0.0009 |

- 20 -

次に本発明に係る断熱材の製造方法について説明する。

本発明の断熱材を製造する方法としては基本的には、炭素質フェルトを黒鉛化、高純度化し、次いで該炭素質フェルト表面に熱分解炭素被膜を形成せしめるか又は（及び）内部に浸透せしめる各工程を共に減圧または高真空中で高周波加熱手段を用いて行う方法であり、その望ましい一具体例は第1図に示す装置を用いる方法である。この装置を用いて更に黒鉛化と高純度化工程とを順次、又は少なくとも一部並行して行っても良い。この装置を用いる方法につき更に詳しく説明すると以下の通りである。

先ずガス供給管(8)からN₂ガスを送気して、容器内部の空気をN₂ガスで置換したのち、ガス排出管(1)から減圧、又は真空中に引き、雰囲気を非酸化性とする。

次に誘導コイル(5)に徐々に電圧を印加してサセプター(6)を加熱しその輻射熱により被加熱炭素質フェルト(4)を1500～3000℃に調節しながら

- 21 -

- 22 -

ら加熱して黒鉛化がある程度進んだ段階でガス供給管(8)からハロゲンガス、例えば2フッ化エタンを(流量は容器内に充填する被加熱炭素材の量により増減されるが、例えば1~7NTP/kg程度で)3~8時間程度供給する。

容器内は加熱を始めた時点から100Torr以下好ましくは1~50Torr程度に保つ。

高純度化操作が完了した時点で徐々に昇温及び降温し約1000~1300℃又は1700~2500℃に調節しC₂H₂等の炭化水素ガスもしくは炭化水素化合物等を熱分解させながら基材表面に熱分解炭素の被膜を形成せしめるか又は(及び)内部に浸透せしめる。

装置を冷却する工程の途中、約1500~2000℃に於いて容器内圧力を10⁻²~10⁻⁴Torrに強減圧し、冷却することにより高原子価不純物を除去すると共に、アウトガスの少ない高純度断熱材を得ることが出来る。

通電を停止、容器内にN₂ガスを充填、置換しながら常圧、常温に戻す。

- 2 3 -

本発明に於いて高純度化又はこれと黒鉛化を実施する際の容器内の圧力は100Torr以下の範囲内に保つことが望ましい。容器内の圧力は、ハロゲン化物、塩素化又は(及び)弗素化された不純物、又は置換時の残存N₂ガス等の種々の化合物の蒸気圧(分圧)の総和(全圧)として圧力計に示されるが、これが100Torrより高い場合は減圧効果が低くなり、従って高純度化に要する時間は長くなり純度低下の効果もさほど大きくはならない。本発明の炭素質フェルト加工品は極めて優れた断熱性を有し、断熱材として極めて好適なものである。

本発明実施の一つの応用例として、高純度操作中、反応容器内の圧力を変動させて高くしたり低くしたりする場合には、フェルトの深層部へのハロゲンガスの拡散、置換及び深層部からのハロゲン化生成物の離脱、置換が完全となる場合があり、より効果的である。

実施例

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明す

上記方法は黒鉛化と高純度化を一つの炉で行う方法を示しているが、本発明に於いては高純度化だけを上記の方法で行ってもよいことは勿論である。

尚不純物除去即ち高純度化工程に於いて、本発明にかかる真空式高周波加熱炉は甚だ好都合である。即ち、被加熱炭素質フェルトを減圧または高真空下でハロゲンと接触させると、その消費量が非常に少量ですむ利点が先ず挙げられる。減圧または高真空下ではハロゲンガスが膨張して用いられるため利用効率が高く、またフェルトとの接触も良いので、本発明者の実験的研究によると、通電床式炉の場合の10ℓNTP/kgに比べ第1図の装置を使用する場合は3ℓNTP/kgとハロゲン含有ガスの消費量を1/3に節減させることが出来る。

第2の利点としては、ハロゲン又は(及び)水素化されたフェルト中の不純物が、減圧下であるため、外部に揮発、離脱し易くなるため、少量のハロゲンガスの使用にも拘らずより速く、より高い純度のものが得られることにある。

- 2 4 -

る。

実施例1

第1図に示す高周波誘導電気加熱炉内で断熱材を作製した。尚、炭素質フェルトとして、石炭系ビッチから得られた市販炭素品マット(嵩密度0.06g/cd)を使用した。これを5枚積層して下記に示すように熱分解炭素を表面に析出させることにより50×50×20mm(厚さ20mm)の積層平板を得た。

先ず上記炭素品マットを治具で固定せしめて誘導加熱炉内に載置し、黒鉛化、高純度化、熱分解炭素被覆処理を順次行った。黒鉛化、高純度化の条件は約40Torrの減圧下、約2000℃に昇温を行い5~8時間加熱を続けた。

上記の如くして黒鉛化及び高純度化が完結した状態から引続いて更に約1000~1300℃に降温し、C₂H₂流量35ℓ/min、C₂H₂/H₂=0.2(体積比20%)にて炭素質フェルト表面に熱分解炭素を形成させるか又は(及び)内部に浸透させた。被膜の厚さは沈積時間を変えて

- 2 5 -

- 2 6 -

第3表に示す膜厚に調整した。次いでこの状態から降温、圧力を常圧に戻したのち、放冷した。これ等について急熱急冷試験を行った。即ち5分間で1300℃に昇温急熱した断熱材を水中に投じて急冷し熱分解炭素被覆の剝離状況を調べた。試料数はそれぞれ5個である。この結果を第3表に示す。

また各被膜厚に於ける断熱材の、曲げ強度、圧縮強度、沈積面に対して垂直方向の熱伝導度を第3表に示す。

実施例2

上記実施例1に於いて上記高純度化工程を進める途中で2フッ化エタンを焼成炉中導入した。不純物は蒸気圧の高いハロゲン化物となって反応系外に除外されたことが明らかである。尚製品の分析値は第2表の通りである。

- 27 -

第 3 表

| 反応温度 (℃) | 熱分解炭素被 膜厚さ (μm) | 被覆材の 高密度 | 曲げ強度 (kg/cm ²) | 圧縮強度 (kg/cm ²) | 熱伝導度 (ka l/m hr °C) | 不純物量 (ppm) | 急熱急冷試験結果 (熱分解炭素被膜剝離状況) | 表面の状態 | 備 考 |
|-------------|--------------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|---------------|---------------------------|----------------|-----|
| 1100 | 0 | 0.08 | 2 | 4 | 0.13 | 5 | 異常なし | 表面を押さえると若干毛羽発生 | 比較例 |
| 1100 | 0 | 0.15 | 10 | 25 | 0.17 | 2 | " | 毛羽なし | 実施例 |
| 1100 | 0 | 0.5 | 31 | 64 | 0.85 | 3 | " | " | 実施例 |
| 1100 | 0 | 0.8 | 125 | 290 | 8.65 | 3 | " | " | 比較例 |
| 1800 | 2 | 0.1 | 15 | 27 | 0.35 | 6 | 5個共異常なし | 表面を押さえると若干毛羽発生 | 比較例 |
| 1800 | 5 | 0.2 | 33 | 60 | 0.21 | 5 | " | 毛羽なし | 実施例 |
| 1800 | 250 | 1.1 | 130 | 280 | 0.95 | 2 | " | " | 実施例 |
| 1800 | 500 | 1.3 | 250 | 550 | 1.52 | 1 | " | " | 実施例 |
| 1800 | 550 | 1.3 | 265 | 585 | 1.63 | 2 | 5個中2個熱分解炭素被膜に亀裂 | " | 比較例 |

- 28 -

〔発明の効果〕

以上説明した如く、本発明にかかる真空式高周波加熱方式による高純度断熱材並びにその製造方法によれば、次の様な優れた効果が發揮される。

- (1) C、H、ガス等の炭化水素ガスもしくは炭化水素化合物を炭素質フェルト表面に又は（及び）その内部に熱分解せしめて成る断熱材は、炭素質フェルト本来の断熱効果に加えて熱分解炭素の断熱効果、接着効果等も加味され、炭素質フェルトと熱分解炭素の相乗効果により高純度で断熱効果に優れ、しかも軽量で成形性がよく、機械的強度が強い点で優れている。
- (2) 熱分解炭素により炭素質フェルト表面に又は（及び）その内部が被覆されているので、毛羽の発生を防止することができ、炉内が汚染されることがない。
- (3) 真空式容器内で、高純度化反応を行うので、ハロゲンガスの消費量も少なく、高純度化工程の時間の短縮化が可能となり且つより純度の高い断熱材を得ることができる。

- (4) 1つの炉で黒鉛化から高純度化工程、熱分解炭素被覆工程を一貫して、順次又は一部並行して同時に行えるので、途中で製品を取り出し、入れることもなく、連続昇温して行えば良く、熱効率、装置稼働効率共に従来法に比べ著しく向上する。
- (5) また熱分解炭素被覆層形成の副次的効果としてアウトガスが非常に少なくなる利点が挙げられる。この事實は発明者の一人により新しく見出されたものであるが、この熱分解炭素被覆効果と、高純度化処理による重金属（灰分）除去効果との相乗効果により、高温、高真空に曝される諸装置に用いられる断熱材からの不純物混入を極めて低レベルに抑止することができる。

これ等は一般に減圧下、高温下に於いて使用され効果を示すが、とくに30 Torr以下、500℃以上の温度条件において特に顕著な効果を示し、更に減圧度、温度が高められた条件、例えば1 Torr以下、800℃以上での、高真空かつ高温条件に曝される高性能装置の断熱材料としては極めて大きな効果を示すものである。

- 29 -

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明にかかる真空式・高周波加熱方式の高純度炭素材の製造装置の一例の側断面を模式的に示したものである。

- (1) ……ガス排出管
- (2) ……保温材
- (3) ……保温材
- (4) ……被加熱断熱材
- (5) ……高周波コイル
- (6) ……サセプター
- (7) ……断熱材受皿
- (8) ……ガス供給管
- (9) ……水冷ジャケット

(以上)

特許出願人 東洋炭素株式会社

代理人 弁理士 尾関 弘



第1図

